

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-281124

(43)Date of publication of application : 11.12.1986

(51)Int.Cl.

C08G 63/08  
// C08G 63/60

(21)Application number : 60-122294

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 05.06.1985

(72)Inventor : KOBAYASHI TAKUMA  
KITAGAWA HIRONOBU  
KANESHIGE KENJI  
MAKIMURA OSAMU

## (54) CONTINUOUS PRODUCTION OF ELASTIC POLYESTER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To economically produce a polyester having improved hue without monomer smell, by feeding continuously a molten crystalline aromatic polyester and lactone to a reaction tank and carrying out addition polymerization.

CONSTITUTION: A molten crystalline aromatic polyester and lactone are continuously fed to a reaction tank to carry out addition polymerization. The unreacted lactone is then continuously removed from the resultant elastic polyester. The above-mentioned polyester and lactone are continuously fed to the reaction tank by a method for continuously feeding the crystalline aromatic polyester after the polymerization reaction in the production of the polyester directly in the molten state or molding the polyester into chips, melting the chips and feeding the resultant melt, etc. Alternatively, the premelted two components are mixed and fed to the reaction tank.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平8-9661

(24) (44)公告日 平成8年(1996)1月31日

(51)Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/08	N L X			
// C 0 8 G 63/60	N P S			

発明の数1(全 5 頁)

(21)出願番号	特願昭60-122294	(71)出願人	999999999 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22)出願日	昭和60年(1985)6月5日	(72)発明者	小林 琢磨 滋賀県大津市日吉台4丁目8番9号
(65)公開番号	特開昭61-281124	(72)発明者	北川 広信 滋賀県滋賀郡志賀町高城426-29
(43)公開日	昭和61年(1986)12月11日	(72)発明者	兼重 憲嗣 大阪府枚方市南楠葉並木1丁目27番8号
審判番号	平5-2787	(72)発明者	牧村 修 岐阜県大垣市美和町1812番地の5
		審判の合議体	
		審判長	吉村 康男
		審判官	中野 修身
		審判官	塚中 哲雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 弾性ポリエステル連続的製造法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類とを反応させて弾性ポリエステルを製造する方法において、溶融した結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類を連続的に反応槽に供給して付加重合し、かつ付加重合することによって得られた弾性ポリエステルより未反応ラクトン類を連続的に除去することを特徴とする弾性ポリエステルの連続的製造法。

【請求項2】反応槽へ供給する結晶性芳香族ポリエステルの、該ポリエステルの製造における重合反応後、直接溶融状態で供給することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の弾性ポリエステルの連続的製造法。

【請求項3】反応槽へ供給する結晶性芳香族ポリエステルの、該ポリエステルの製造における重合反応後、チップに成形した後溶融して供給することを特徴とする特許

2

請求の範囲第(1)項記載の弾性ポリエステルの連続的製造法。

【請求項4】反応槽へ供給する結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類を、結晶性芳香族ポリエステルチップにラクトン類を添加した後、前記チップを溶融して供給することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の弾性ポリエステルの連続的製造法。

【請求項5】反応槽へ供給する結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類を供給する前に、予め溶融した結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類を混合しておくことを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の弾性ポリエステルの連続的製造法。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類を主

成分として、結晶性芳香族ポリエステルがハードセグメントを、ポリラクトンがソフトセグメントを構成している弾性ポリエステルの連続的に製造する方法に関するものであり、さらに詳しくは、色調の優れた弾性ポリエステルの経済的に連続的に製造する方法に関するものである。

#### (従来の技術)

繊維や成形材料、フィルムに用いられる弾性ポリエステルは、従来より結晶性ポリエステルチップとラクトン類を回分式で加熱溶解して反応させることによつて製造されており、特公昭48-4116号公報、特公昭52-49037号公報などにより知られている。

#### (発明が解決しようとする問題点)

しかしながら前記回分式方法では、色調の安定なポリマーが得られにくいという欠点があり、また未反応ラクトン類の除去が困難で、得られたポリマーの臭いの原因となつていた。さらに、経済性の面からも回分式方法では種々の点で不利であつた。

#### (問題点を解決するための手段)

そこで本発明者らは、前記欠点を解決すべく、また、最も有利なプロセスおよび運転条件について、かつ得られたポリマー中のカルボキシル末端基含有量を減らして、優れた色調を得るべく、鋭意研究検討した結果、遂に本発明を完成するに至つた。すなわち本発明は結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類とを反応させて弾性ポリエステルの製造する方法において、熔融した結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類を連続的に反応槽に供給して付加重合することを特徴とする弾性ポリエステルの連続的製造法である。

本発明において結晶性芳香族ポリエステルとは、主としてエステル結合又はエステル結合とエーテル結合とからなる重合体であつて、少なくとも1種の芳香族基を主たる繰返し単位に有し、分子末端に水酸基を有するものである。成形用材料としては分子量5,000以上のものが好ましいが、コーティング剤の場合には分子量5,000以下でもよい。好適な具体例を挙げると(主として)ポリテトラメチレンテレフタレート又はポリエチレンテレフタレート、ポリ1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン2,6-ナフタレートなどのホモポリエステル、主としてテトラメチレンテレフタレート単位又は、エチレンテレフタレート単位からなり、他にテトラメチレンイソフタレート単位、エチレンイソフタレート単位、テトラメチレンアジペート単位、テトラメチレンセバケート単位、エチレンセバケート単位、1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート単位、テトラメチレン-P-オキシベンゾエート単位、エチレン-P-オキシベンゾエート単位などの共重合成分との共重合ポリエステル又は共重合ポリエステルエーテルなどである。

また、ラクトンとしては、ε-カプロラクトンが最も

好ましいがエナントラクトン、カプリロラクトンなどでも差支えない。これらのラクトン類は2種類以上同時に使用することもできる。

上記した結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類との組成比は、得られるポリマーの弾性特性からみて芳香族ポリエステル/ラクトンの比が98/2~20/80(重量比)で、とくに好ましくは96/4~30/70である。

本発明の弾性ポリエステルの得るには無触媒でもよいし触媒を用いてもよい。触媒としては一般にラクトン類の重合に使用されるものがすべて使用でき、特に好適なものとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、砒素、セリウム、硼素、カドミウム、マンガンのような金属、その有機金属化合物、有機酸塩、アルコキシド等である。特に好ましいものとしては、有機錫有機アルミニウム、有機チタン化合物で、例えばジアシル第一錫、テトラアシル第二錫、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート、錫ジオクタノエート、錫テトラアセテート、トリイソブチルアルミニウム、テトラブチルチタン、二酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモンなどである。これらの触媒は2種以上併用してもよい。

これらの触媒は一般に芳香族ポリエステルの重合触媒としても使われるものであるが、その添加方法は芳香族ポリエステルの重合の際に同時に加える方法、一部を芳香族ポリエステルの重合の際に加え、残りをラクトンの重合の際に加える方法がある。

上記触媒の使用量は、芳香族ポリエステルとラクトンの合計量に対して0~0.2重量%、特に0.001~0.1重量%が好ましい。反応温度は、芳香族ポリエステルとラクトンとの混合物が均一に熔融する温度以上の温度でかつ生成したブロック共重合体の融点以上の温度とする。

結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類とを付加重重合槽へ供給する方法としては、(1)結晶性芳香族ポリエステルの、該ポリエステルの製造における重合反応後、直後熔融状態で連続して供給する方法、(2)結晶性芳香族ポリエステルの、該ポリエステルの製造における重合反応後、一旦チップに成形した後、熔融して連続的に供給する方法、(3)結晶性芳香族ポリエステルチップにラクトン類を添加した後、熔融して両者を連続的に供給する方法、(4)予め熔融した結晶性ポリエステルとラクトン類とを混合した後、両者を連続的に供給する方法などを採用することができる。

次に本発明方法の一実施態様例を図面を用いて説明する。

第1図は本発明方法の一実施態様例を示すフローシートである。

まず熔融した芳香族ポリエステルはギアポンプ等の定量供給装置で混合器1に供給され、一方、あらかじめ加

熱したラクトンも定量的に混合器1に供給される。なお混合器1はポリエステルとラクトンが固化しない温度に保温されている。次に混合器1より排出された混合物は付加重合槽2に連続的に供給される。付加重合槽2において混合物は所定時間付加重合された後、排出バルブ5を経て取り出される。さらに脱モノマーを実施する場合、脱モノマー機3に続いて供給される。なお、未反応モノマーはコンデンサー4を通して排出され、脱モノマー後の重合物は排出バルブ6を経て取り出される。

本発明方法を実施する際の条件としては、限定はされないが供給されるラクトンは、そのままかあるいは予め約100〜230℃、特に150〜210℃に加熱しておいた方が好ましい。次に溶解された結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類との付加重合反応は常圧または加圧下、温度210〜260℃、好ましくは215〜245℃で平均滞留時間30分〜6時間、好ましくは1〜3時間である。さらに脱モノマーする際、50Torr以下の真空下、融点以上の温度で、平均1〜30分滞留させることが好ましい。

なお、酸化防止剤などの添加剤は、付加重合反応前、芳香族ポリエステルとラクトンとを混合するときに配合しておいてもよい。

#### (実施例)

以下に実施例および参考例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらでもって限定されるものではない。

なお、実施例において、還元比粘度、末端カルボキシル基量は以下の要領に従って測定した。

#### (1) 還元比粘度

次の条件下にて測定

溶媒：フェノール/TCE

重量比6/4

濃度：50mg/25ml

温度：30℃

#### (2) 末端カルボキシル基量

容器にポリエステル弾性体100mgおよびベンジルアルコール10mlをとり、攪拌しながら200℃にて溶解した。溶解時間を2分、4分、6分とし、各々溶解後水冷し、クロロホルム10mlで希釈した。該溶液を指示薬としてフェノールフタレンを用いて0.1規定の苛性ソーダーベンジルアルコール溶液で滴定することにより、各溶解時間におけるカルボキシル基量を得た。これらの値から溶解時間0分の外挿値を求め、末端カルボキシル基量とした。

#### (3) 色調

日本電色工業K.K製色差計で測定した。

#### 実施例1.

ポリテトラメチレンテレフタレートチップ（還元比粘度1.130）をエクストルーダーで溶解し、ポリテトラメチレンテレフタレート70部、ε-カプロラクトン30部、アイオノツクス330、0.2部の割合で連続的に直接付加重

合槽に供給し、230℃で平均滞留時間120分で付加重合反応した。得られた弾性ポリエステルは還元比粘度1.174であつた。

#### 実施例2.

テレフタル酸100部、テトラメチレングリコール82部、テトラブチルチタネート0.1部のスラリー状混合物を連続的にエステル化反応器に供給し、エステル化反応をさせ、ついで前重合反応器で前重合反応を行なつてプレポリマーとしこのプレポリマーを最終重合器に供給し、反応温度245℃、反応圧力0.5mmHgの条件下で重合反応を行なつて還元比粘度1.06のポリテトラメチレンテレフタレートを得た。このポリマーを直接ニーダーに通し、ニーダーでポリテトラメチレンテレフタレート70部、ε-カプロラクトン30部およびアイオノツクス330

0.2部の割合で混合物を連続的に付加重合器に供給し、230℃で平均120分間滞留させて付加重合反応を実施した。得られた弾性ポリエステルは還元比粘度1.130であつた。

#### 実施例3.

実施例1.と同じポリテトラメチレンテレフタレートチップ85部、ε-カプロラクトン15部およびアイオノツクス330 0.2部をニーダーに入れ、混合後溶解して、連続的に付加重合槽に供給し、230℃で平均120分間滞留させて付加重合反応した。得られた弾性ポリエステルは還元比粘度1.07であつた。

#### 実施例4.

実施例1.と同じポリテトラメチレンテレフタレートチップをエクストルーダーで溶解し、溶解したポリテトラメチレンテレフタレート70部、ε-カプロラクトン30部およびアイオノツクス330 0.2部の割合で連続的に直接付加重合槽に供給し、230℃で平均120分間滞留させて付加重合反応した。

次いで薄膜式脱モノマー機で溶解状態のまま真空下1Torrで連続的に未反応ε-カプロラクトン除去した。得られた弾性ポリエステルは還元比粘度1.168であつた。

#### 比較例1.

攪拌機を備えた回分式の付加重合容器にポリテトラメチレンテレフタレートチップ（還元比粘度1.130）70部、ε-カプロラクトン30部およびアイオノツクス330 0.2部を仕込み、窒素ガスで十分にバージ後、攪拌しながら230℃まで昇温し、230℃で2時間溶解反応させた。得られた弾性ポリエステルは還元比粘度1.160であつた。

#### 比較例2.

比較例1.と同じポリテトラメチレンテレフタレートチップ85部、ε-カプロラクトン15部およびアイオノツクス330 0.2部を比較例1.と同様に反応させて弾性ポリエステルを得た。得られたポリマーの還元比粘度は1.060であつた。

## 比較例3.

攪拌機を備えた回分式の付加重合器に、ポリテトラメチレンテレフタレートチップ（還元比粘度1.130）70部を仕込み、窒素ガスで十分にバージ後、攪拌しながら230℃まで昇温し、ポリテトラメチレンテレフタレートチップを溶解した。窒素ガス雰囲気下ε-カプロラクトン30部およびアイオノックス330 0.2部を仕込み、230℃で攪拌しながら2時間溶解反応させた。得られた弾性ポリエステルは還元比粘度は0.920であった。

## 比較例4.

比較例3.と同じポリテトラメチレンテレフタレートチップ70部、ε-カプロラクトン30部およびアイオノックス330 0.2部を比較例3.と同様に反応させた。次いで真空中1Torrで未反応ε-カプロラクトンを60分間除去した。得られた弾性ポリエステルは還元比粘度0.920であった。

## 参考例1.

実施例1～4および比較例1～3で得られた弾性ポリエステルチップの末端カルボキシル基量および色調を測定した。その結果を表-1に示す。

## 参考例2.

実施例4.および比較例4で得られた弾性ポリエステルチップの末端カルボキシル基および色調を測定し、さらに残留ε-カプロラクトンによる悪臭の有無について調べた。その結果を表-2に示す。

表 - 1

	還元比 粘度	末端カルボ キシル基	カラーL/b値
実施例-1	1.174	61	77/10.9
2	1.130	59	73/8.9
3	1.070	72	76/9.3
比較例-1	1.160	67	76/15.0
2	1.060	73	68/17.0
3	0.920	87	69/16.7

表 - 2

	還元 比粘 度 ysp/c	末端カルボ キシル基	カラー L/b値	モノ マー 臭	残存ε- カプロラ クトン (ppm)
実施例-4	1.168	61	74/10.7	無	470
比較例-4	0.920	90	67/17.0	有	1,100

表-1および表-2より明らかなように、本発明方法によつて得られた弾性ポリエステルは、末端カルボキシル基量が72以下であり、色調もL値70以上、b値11以下となり、さらに脱モノマーすると残存ε-カプロラクトンが470ppmになり、回分式方法による1,100ppmに比べ、非常に低くなっていることが判る。

（発明の効果）

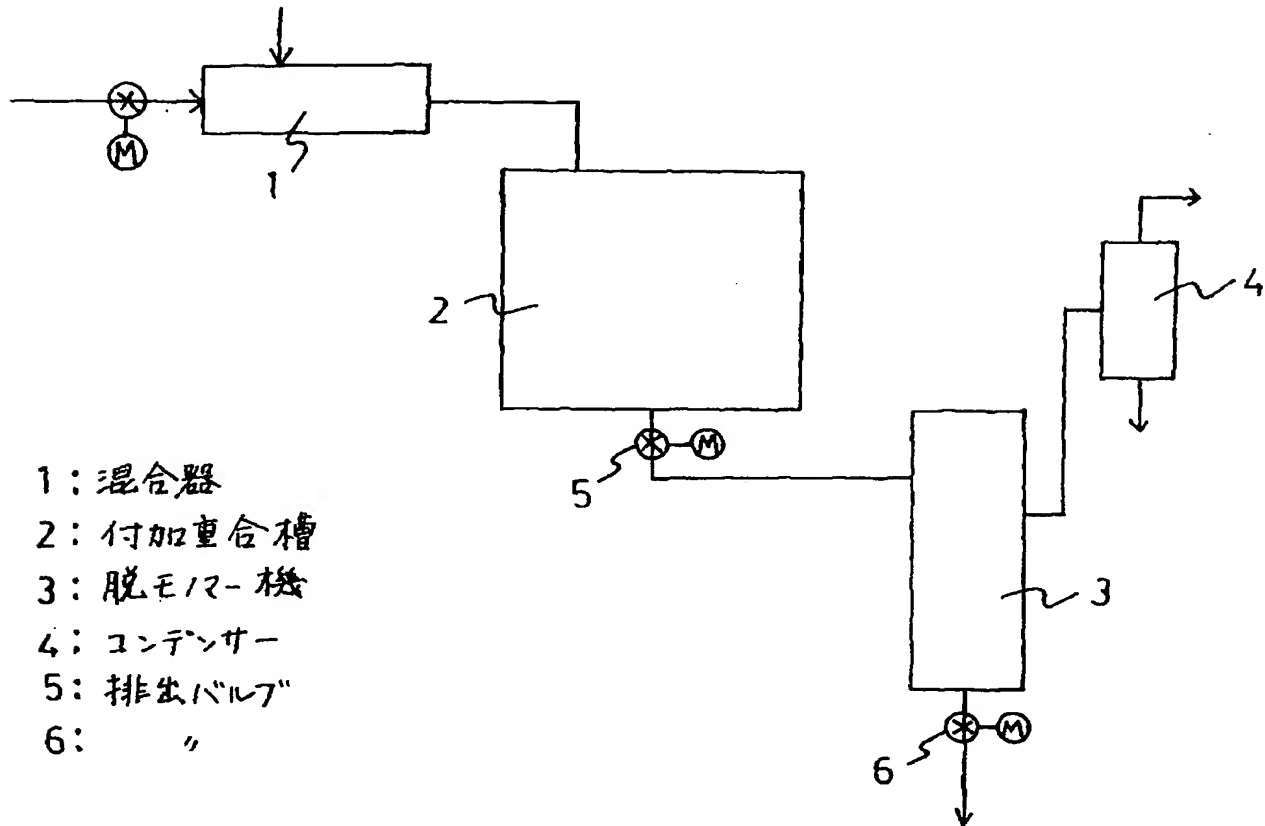
以上かかる構成よりなる本発明方法を採用することにより、装置運転操作が格段に容易となり、付加重合時間や脱モノマー時間が短縮し、しかも色調が良好でモノマー臭のない優れた弾性ポリエステルを得ることができる。また、得られた弾性ポリエステルは、優れたゴム弾性を有し、柔軟性、耐光性、耐熱性が優秀なため耐衝撃性成形物や繊維として、又他の樹脂と混合してインパクト改良剤、可塑剤等として、有用である。さらに各種添加剤、たとえば紫外線吸収剤、熱安定剤、滑剤、顔料、離型剤などを配合することによつてその用途をさらに広げることができる。

【図面の簡単な説明】

第1図は本発明方法の一実施態様例を示すフローシートである。

第1図中1は混合器、2は付加重合槽、3は脱モノマー機、4はコンデンサーを示す。

【第1図】



フロントページの続き

(56) 参考文献 特公 昭48-4116 (JP, B1)  
 特公 昭57-30531 (JP, B2)